(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-114540

(43)公開日 平成10年(1998)5月6日

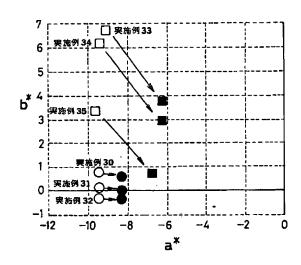
| | | FΙ | | | | | | |
|------------------|--|--|--|---|--|--|--|---|
| | | C03 | C 4/ | /08 | | | | |
| | | | 1/ | /10 | | | | |
| | | | 3/ | /087 | | | | |
| | | | 3/ | /091 | | | | |
| | | | 3/ | /095 | | | | |
| | 審査請求 | 未請求 | 情求項(| の数21 | OL | (全 9 | 頁) | 最終頁に続く |
| 特願平9-186374 | | (71)出 | 関人 (| 000004 | 1008 | | | |
| | | | | 日本板 | 硝子株 | 式会社 | | |
| 平成9年(1997)7月11日 | | | : | 大阪府 | 大阪市 | 中央区 | 直修町 | 3丁目5番11号 |
| | | (72)発 | 明者 | 瀬戸 | 啓充 | | | |
| 特顧平8-219616 | | | | 大阪府 | 大阪市 | 中央区 | 首修町 | 3丁目5番11号 |
| 平8 (1996) 8 月21日 | | | | 日本 | 板硝子 | 株式会 | 上内 | |
| 日本(JP) | | (72)発 | 明者 : | 長嶋 | 廉仁 | | | |
| | | | | 大阪府 | 大阪市 | 中央区 | 首修町 | 3丁目5番11号 |
| | | | | 日本 | 板硝子 | 株式会社 | 上内 | |
| | | (72)発 | 明者 | 田黒 | 勇 | | | |
| | | | ; | 大阪府 | 大阪市 | 中央区 | 首修町 | 3丁目5番11号 |
| • | | | | 日本 | 板硝子 | 株式会社 | 上内 | |
| | | (74)代 | 理人 | 弁理士 | 重野 | 剛 | | |
| | | | | | | | | 最終頁に続く |
| | 特願平9-186374 平成9年(1997)7月11日 特願平8-219616 平8(1996)8月21日 | 等查請求 特願平9-186374 平成9年(1997)7月11日 特願平8-219616 平8(1996)8月21日 | 等查請求 未請求 言 特顯平9-186374 (71)出 平成9年(1997)7月11日 (72)発 特顯平8-219616 平8(1996)8月21日 日本(JP) (72)発 | 等查請求 未請求 請求項(特願平9-186374 (71)出願人 平成9年(1997)7月11日 (72)発明者 特願平8-219616 平8(1996)8月21日 日本(JP) (72)発明者 | 3/095 審査請求 未請求 請求項の数21 特願平9-186374 (71)出願人 000004 日本板 平成9年(1997)7月11日 大阪府 (72)発明者 瀬戸 特願平8-219616 平8(1996)8月21日 日本(JP) (72)発明者 長嶋 大阪府 日本 (72)発明者 黒田 大阪府 | 3/087 3/091 3/095 審査請求 未請求 請求項の数21 OL 特願平9-186374 (71)出願人 000004008 日本板硝子株 大阪府大阪市 (72)発明者 瀬戸 啓充 大阪府大阪市 日本板硝子 (72)発明者 長嶋 廉仁 大阪府大阪市 日本板硝子 (72)発明者 黒田 勇 大阪府大阪市 日本板硝子 | 3/087 3/091 3/095 審査請求 未請求 請求項の数21 OL (全 9 特願平9-186374 | 3/087 3/091 3/095 審査請求 未請求 請求項の数21 OL (全 9 頁) 特願平9-186374 |

(54) 【発明の名称】 紫外線赤外線吸収低透過ガラス

(57)【要約】

【課題】 低〜中程度の可視光透過率と低い全太陽光エネルギー透過率及び低い紫外線透過率を持ち、中性色に近い青緑色系ないし深緑色系色調を有する紫外線赤外線吸収低透過ガラスを提供する。

【解決手段】 重量%で表示して、65~80%のSiO2、0~5%のAl2O3、0~10%のMgO、5~15%のCaO(ただし、MgOとCaOとの合量は5~15%)、10~18%のNa2O、0~5%のK2O(ただし、Na2OとK2Oとの合量は10~20%)、及びO~5%のB2O3からなる基礎ガラス組成と、着色成分として、1.2~2.2%のFe2O3に換算した全酸化鉄(T-Fe2O3)、0.001~0.03%のCoO、0~0.0008%のSe、及びO~0.2%のNiOからなる紫外線赤外線吸収低透過ガラス。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%で表示して、65~80%のSi $O_2 \ \ 0\sim5\%$ $O_A \ \ 1_2 \ O_3 \ \ \ 0\sim10\%$ $O_B \ \ 5$ ~15%のCaO(ただし、MgOとCaOとの合量は 5~15%) \ 10~18% \ \ 0\ \ 0\ \ 5\ \ 0\ \ K 2 O (ただし、Na₂ OとK₂ Oとの合量は10~20 %)、及び0~5%のB2 O3 からなる基礎ガラス組成 と、着色成分として、1.2~2.2%のFe₂O₃に 換算した全酸化鉄 (T-Fe₂ O₃)、0.001~ 0.03%のCoO、0~0.0008%のSe、及び 10 0~0.2%のNiOからなることを特徴とする紫外線 赤外線吸収低透過ガラス。

【請求項2】 請求項1において、T-Fe2 O3 が 1. 2%以上1. 8%未満であることを特徴とする紫外 線赤外線吸収低透過ガラス。

【請求項3】 請求項1において、T-Fe2 O3 が 1.8~2.2%であることを特徴とする紫外線赤外線 吸収低透過ガラス。

【請求項4】 請求項1~3のいずれか1項において、 する紫外線赤外線吸収低透過ガラス。

【請求項5】 請求項1~4のいずれか1項において、 Seが0.0001~0.0008%であることを特徴 とする紫外線赤外線吸収低透過ガラス。

【請求項6】 請求項5において、Seが0.0001 ~0.0004%であることを特徴とする紫外線赤外線 吸収低透過ガラス。

【請求項7】 請求項1~4のいずれか1項において、 Seを実質的に含有しないことを特徴とする紫外線赤外 線吸収低透過ガラス。

【請求項8】 請求項1~7のいずれか1項において、 NiOがO.003~0.2%であることを特徴とする 紫外線赤外線吸収低透過ガラス。

【請求項9】 請求項8において、NiOが0.003 %以上~0.05%未満であることを特徴とする紫外線 赤外線吸収低透過ガラス。

【請求項10】 請求項8において、NiOが0.05 ~0.2%であることを特徴とする紫外線赤外線吸収低 透過ガラス。

【請求項11】 請求項1~6のいずれか1項におい て、NiOを実質的に含有しないことを特徴とする紫外 線赤外線吸収低透過ガラス。

【請求項12】 請求項1~11のいずれか1項におい て、2.0%以下のCeO2及び/または2.0%以下 のTiO2 を含むことを特徴とする紫外線赤外線吸収低 透過ガラス。

【請求項13】 請求項1~12のいずれか1項におい て、Fe2 O3 に換算したFeOがT-Fe2 O3 の1 5~40%であることを特徴とする紫外線赤外線吸収低 透過ガラス。

【請求項14】 請求項1~13のいずれか1項におい て、A光源を用いて測定した可視光透過率(YA)より も全太陽光エネルギー透過率 (TG) の方が小さく、4 mm厚みに換算したガラスのYAが23~50%、TG が7~35%であることを特徴とする紫外線赤外線吸収 低透過ガラス。

【請求項15】 請求項14において、前記YAが25 ~40%であり、TGが20~35%であることを特徴 とする紫外線赤外線吸収低透過ガラス。

【請求項16】 請求項14又は15において、ガラス 色調の、L* a* b* 表色系を用いてa*, b* で表さ れる色度がそれぞれ、-9<a* <-6, -3<b* < 3の範囲内であることを特徴とする紫外線赤外線吸収低 透過ガラス。

【請求項17】 請求項1~16のいずれか1項におい て、3.1~5mmのいずれかの厚みにおけるガラスの YAが10~25%であり、かつTGが10~35%で あることを特徴とする紫外線赤外線吸収低透過ガラス。

【請求項18】 請求項17においてガラス色調の、L CoOが0.001~0.018%であることを特徴と 20 * a* b* 表色系を用いてa* , b* で表される色度が それぞれ-7<a* <-2, -3<b* <7の範囲内で あることを特徴とする紫外線赤外線吸収低透過ガラス。 【請求項19】 請求項1~18のいずれか1項におい て、IS〇に規定される紫外線透過率が6%以下である ことを特徴とする紫外線赤外線吸収低透過ガラス。

> 【請求項20】 請求項1~19のいずれか1項におい て、4mm厚みに換算したガラスのC光源を用いて測定 した主波長が480nm~525nmであることを特徴 とする紫外線赤外線吸収低透過ガラス。

【請求項21】 請求項1~20のいずれか1項におい て、4mm厚みに換算したガラスのC光源を用いて測定 した刺激純度が11%未満であることを特徴とする紫外 線赤外線吸収低透過ガラス。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、紫外線赤外線吸収 低透過ガラスに関するものである。詳しくは、中性色に 近い青緑色系ないし深緑色系の色調を有するため、自動 車や建築物等の窓に使用する際、可視光透過率の高い緑 40 色系色調を有するガラスと並べて配置するのに好適であ り、また、低~中程度の可視光透過率と低い全太陽光工 ネルギー透過率及び低い紫外光透過率を有するため、乗 用車のプライバシー保護用ガラスとして有用な紫外線赤 外線吸収低透過ガラスに関する。

[0002]

【従来の技術】近年、自動車の室内内装材の高級化に伴 う内装材の劣化防止の要請や冷房負荷低減の観点から、 自動車用窓ガラスとして紫外線赤外線吸収能を付与した 様々なガラスが提案されている。そのうち自動車後部窓 50 ガラスには、プライバシー保護の見地から比較的可視光

透過率の低いガラスが好んで用いられる。このようなガ ラスには次のようなものがある。

【0003】例えば、特公平7-29813号に開示された暗灰色赤外線吸収ガラスはソーダ・石灰・シリカガラス中に重量%で表して1.00~1.7%のFe203(全鉄)、少なくとも0.27%のFe0、0.002~0.005%のSe、0.01~0.02%のCoOからなる着色剤を含有している。このガラスは3.9mmの厚さで32%以下の光透過率及び15%より小さな全太陽赤外線透過率を有する。

【0004】また、特開平8-157232号に開示された濃グレー色ガラスは、ソーダ・石灰・シリカガラス中に重量%で表して、0.8~1.4%のFe2O3(全鉄分)、0.21%以下のFeO、0.05~1.0%のTiO2、0.02~0.05%のCoO、0.0005~0.015%のSeからなる着色剤を含有している。

【0005】米国特許第5,393,593号のクレーム25に開示された中性暗灰色ガラスは、重量%で表してSiO266~75%、Na2O10~20%、Ca2005~15%、MgO0~5%、Al2O30~5%、K2O0~5%よりなる基礎ガラス成分と、1.00~2.2%のFe2O3(全鉄)、少なくとも0.20%のFeO、0.0005~0.005%のSe、0.010~0.030%のCoOからなる着色剤とを含有してなる。このガラスは3.9mmの厚さで35%以下の光透過率及び20%より小さな全太陽赤外線透過率を有する。

【0006】特表平8-506314号に開示されたガラスは、ソーダ・石灰・シリカガラス中に以下の方程式 30で計算される第一鉄含有量を有し、

FeO(重量%)≥0.007+(光学濃度-0.03 6)/2.3

重量%で表して $0.25\sim1.75\%$ のFe203を含み、Se,Co3O4,Nd2O3,NiO,MnO,V2O5,CeO2,TiO2,CuO及び<math>SnOからなる群の中から一つ以上を選択することにより中間色に着色される。このガラスは4mmの厚さで32%以上の可視光透過率を有し、紫外線透過率は25%以下、太陽直射熱透過率は可視光透過率よりも少なくとも7%低く、主波長は好ましくは570nm未満である。この実施例のうちの一部はプライバシー保護用ガラスとして用いることができる。

[0007]

【発明が解決しようとする課題】前記特公平7-298 13号に開示された暗灰色赤外線吸収ガラス、及び前記 特開平8-157232号に開示された濃グレー色ガラスは、いずれも好ましい色調を得るために多量のSeを 使用している。Seは毒性を持っておりかつ非常に揮散 し易いことから、多量のSeの使用はその環境に及ぼす 影響が大きいことから好ましくない。さらに、前記濃グレー色ガラスは、必須成分としてTi〇2を0.05~1.0%含有しているが、Ti〇2原料は高価であるためバッチコストを押し上げ好ましくない。

【0008】また、前記米国特許第5,393,593号に開示された中性暗灰色ガラスも、Se含有量が多く、環境保護の観点から好ましくない。また、FeO含有量が多いことは熱線吸収性の観点からは好ましいが、FeOは1000~1200nmの波長域の赤外線を選択的に吸収するため、通常の溶融窯で生産する場合には火炎の輝度分布で最も効率の良い部分を吸収することになり窯底の素地温度を低下させ、様々な欠点の原因となるため好ましくない。

【0009】前述した低可視光透過率を有するガラスは プライバシー保護の点で優れるが、乗用車の室内からガ ラスを通して外の景色を見難いという不具合がある。一 方で中程度の透過率を有するガラスはプライバシー保護 と安全の両者をある程度まで満足できる。現在ではこれ ら2種類のガラスは乗用車の使用部位と状況によって使 い分けられている。

【0010】前述のガラスは、いずれも本質的にニッケルを含まず、高い濃度のセレンを含有することで所望の 光学特性を得ている。

【0011】前記特表平8-506314号に開示されたガラスのうち、プライバシー保護用に使用できるガラスは本文中に説明されているように、ニッケル、セレン、コバルトの着色剤を全て含むことで中間色調を得ている。ニッケル含有量が少ないため、多量のSeを添加する必要がある。

【0012】本発明は、上記した従来技術の問題点に鑑みてなされたものであって、中性色に近い青緑色系ないし深緑色系の色調を有し、低~中程度の可視光透過率と低い紫外線透過率及び低い全太陽光エネルギー透過率を有する紫外線赤外線吸収低透過ガラスを提供することを目的とする。

[0013]

【課題を解決するための手段】本発明の紫外線赤外線吸収低透過ガラスは、重量%で表示して、65~80%のSiO2、0~5%のA12O3、0~10%のMgO、5~15%のCaO(ただし、MgOとCaOとの合量は5~15%)、10~18%のNa2O、0~5%のK2O(ただし、Na2OとK2Oとの合量は10~20%)、及び0~5%のB2O3からなる基礎ガラス組成と、着色成分として、1.2~2.2%のFe2O3に換算した全酸化鉄(T-Fe2O3)、0.001~0.03%のCoO、0~0.0008%のSe、及び0~0.2%のNiOからなる。

[0014]

使用している。Seは毒性を持っておりかつ非常に揮散 【発明の実施の形態】本発明の紫外線赤外線吸収低透過 し易いことから、多量のSeの使用はその環境に及ぼす 50 ガラス組成の限定理由について説明する。但し、以下の 組成は重量%で表示したものである。

【0015】Si〇2 (シリカ)はガラスの骨格を形成 する主成分である。SiO2が65%未満ではガラスの 耐久性が低下し、80%を越えるとガラスの溶解が困難 になる。

【0016】A12 O3 はガラスの耐久性を向上させる 成分であるが、5%を越えるとガラスの溶解が困難にな る。A 12 O3 の好ましい範囲はO. 1~2%である。 【0017】MgOとCaOはガラスの耐久性を向上さ せるとともに、成形時の失透温度、粘度を調整するのに 10 用いられる。MgOが10%を越えると失透温度が上昇 する。CaOが5%未満または15%を越えると失透温 度が上昇する。MgOとCaOの合計が5%未満ではガ ラスの耐久性が低下し、15%を越えると失透温度が上 昇する。

【0018】Na2 OとK2 Oはガラスの溶解を促進さ せる。Na2 Oが10%未満あるいはNa2 OとK2 O との合計が10%未満では溶解促進効果が乏しく、Na 2 Oが18%を越えるか、またはNa2 OとK2 Oの合 計が20%を越えるとガラスの耐久性が低下する。K2 〇量が多いとコストが高くなるため、K2 Oは5%以下 に留めることが望ましい。

【0019】B₂ O₃ はガラスの耐久性向上のため、あ るいは溶解助剤としても使用される成分であるが、紫外 線の吸収を強める働きもある。5%を越えると紫外域の 透過率の低下が可視域まで及ぶようになり、色調が黄色 味を帯び易くなると共に、B2 O3 の揮発等による成形 時の不都合が生じるので5%を上限とする。

【0020】酸化鉄は、ガラス中ではFe2 O3 とFe Oの状態で存在する。Fe2 O3 は紫外線吸収能を高め 30 る成分であり、FeOは熱線吸収能を高める成分であ る。

【0021】Fe2 O3 に換算した全酸化鉄 (T-Fe 2 O3) 1. 2%以下では紫外線及び赤外線の吸収効果 が小さく、所望の光学特性が得られない。他方、T-F e2O3 が2.2%を超えると酸化第1鉄の有する熱線 吸収効果により、その輻射熱により溶融時に熔解槽天井 部の温度が耐熱温度以上になる恐れがあり好ましくな い。さらに、T-Fe2 O3 が2.2%よりも多いとガ ラス溶融窯で連続的に生産を行う場合、異組成ガラス素 40 地との組成変更に時間を要するため好ましくない。な お、より好ましい範囲は1.2%以上1.8%未満(と りわけ1. 25~1. 35%) と、1. 8~2. 2%で

【0022】T-Fe2 O3 が1.2%以上1.8%未 満の場合は、T-Fe2 O3 が少な目であるため溶解時 の窯槽への負担が小さく、ガラス溶融窯で連続的に生産 する際、ガラス素地の組成変更に要する時間が比較的短 かくて済むというメリットがある。この場合、鉄のみで は充分な紫外線吸収効果が得られないことがあるが、例 50 の範囲とすることにより、ガラス中のSe残存量を増大

えばCeO2, TiO2を本発明の範囲内で加えること により紫外線吸収効果を高めることができる。

【0023】とりわけT-Fe2 O3 が1. 25~1. 35%の場合は、前述したメリットが大きく、かつ鉄の みで充分な紫外線吸収効果を得ることができる。

【0024】T-Fe2 O3 が1.8~2.2%の場合 は、ガラス素地の組成変更に要する時間が長く、窯槽へ の負担も大きくなるが、極めて高い紫外線赤外線吸収効 率を安価なバッチコストで得ることができる。

【0025】なお、Fe2 O3 は、ガラスが風冷強化処 理される場合、特に紫外域における吸収を著しく増大さ せる作用を有する。このことは、CeO2、TiO2と いった高価な紫外線吸収剤を使わなくとも、本発明のガ ラスが充分な紫外線吸収能を有するようになることを意 味する。T-Fe2 O3 の範囲を上記の通りとした場 合、風冷強化処理による変色後のガラスの色調が目標色 調となる。

【0026】FeO/T-Fe2 O3 の比 (重量比) は 百分比で10~40%であることが好ましい。この比が 10%よりも小さいとFeO量が少ないため充分な熱線 吸収能が得られない。

【0027】FeO/T-Fe2 O3 の比が40%より も大きいと可視光透過率が低下し色調は青みを帯び、ま た、溶融ガラス中における還元性を有したFe²⁺の量が 多いところから、ガラス溶融液中に硫化ニッケル石を発 生することがある。さらに、この比が40%よりも大き いと、シリカ分に富んだ筋状部が発生したり、シリカス カムが発生する原因になることもある。このFe〇/T -Fe2 O3 の比を10~40%に設定することによ り、高い紫外線吸収能と熱線吸収能を有した中性色に近 い緑色系色調のガラスが得られる。この場合のFeOの 量としてはFe2O3 に換算した数値を用いる。

【0028】CoOは、Se及び/またはNiO、及び Fe2 O3 と共存させることにより中性色に近い青緑色 系ないし深緑色系の色調を得るための成分であり、また 可視光透過率をコントロールする成分でもあるが、0. 001%より少ないと所望の色調が得られず可視光透過 率も高すぎる。また、0.03%を越えると色調は青味 が強くなり過ぎ、可視光透過率も低下する。

【0029】Seは、ピンクの発色によりCoOの補色 と相俟って刺激純度を低減するための成分である。な お、NiOが含まれる場合、Seは必ずしも含まれなく ても良い。Se量が0.0008%を超えると可視光透 過率が低下する。Seを使用する場合は、0.0001 ~0.0008%とりわけ0.0001~0.0004 %の範囲が好ましい。このように、Seを従来必要とさ れてきた量よりもはるかに少なく含有させるか、或いは 全く使用せずとも所望の色調を得ることができる。な お、T-Fe2 O3 及びFeO/T-Fe2 O3 を上記

させることができる。

【0030】NiOは、CoOとともに可視光透過率を 調整し、刺激純度を低減するための成分である。なお、 Seが含まれる場合NiOは必ずしも含まれなくても良い。NiO量が0.2%を越えると製品中に硫化ニッケル石を生じることがあり、かつ可視光透過率が低下する。色調も緑味が強くなりすぎ好ましくない。NiOを含む場合、中程度の可視光透過率が必要であれば0.0 いる3%以上0.05%未満の範囲が好ましく、低程度の可視光透過率が必要であれば、0.05~0.2%の範 10 い。 囲が好ましい。

【0031】ガラス中のNiO濃度が過度に高いとNiOは凝集し硫化ニッケル石を形成する可能性があるが、本発明の組成範囲内であれば硫化ニッケル石を生ぜしめることなく所望の色調を得ることが可能となる。

【0032】NiOはガラスの冷却速度によって配位数が変化し、発色の状態が異なることが知られている。これは冷却処理によってNi²+周りの酸素配位数が6から4に変化し、光の吸収特性が変化することによるものである。6配位Ni²+の吸収が430nm付近に存在し、ガラスに黄色の着色を生じるのに対し、4配位Ni²+の吸収は500~640nmにかけて存在するため、4配位Ni²+を用いることで刺激純度を低減し好ましい色調を得ることができる。乗用車の窓ガラスは、通常、安全のため風冷強化処理を施される。NiOはガラスのこの風冷強化処理によっても発色の状態が変化する。本発明では、風冷強化処理による変色を利用することにより、Seを添加することなく、ガラスの色調を目標色調とすることができる。

【0033】 CeO_2 は紫外線吸収能を高める成分であり、ガラス中では Ce^{3+} または Ce^{4+} の形で存在し、特に Ce^{3+} が可視域に吸収が少なく紫外線吸収に有効である。なお、本発明では、 Ce^{3+} の酸化物も CeO_2 に換算して CeO_2 に含めるものとする。

【0034】 TiO_2 は、特にFeOとの相互作用により紫外線吸収能を高める成分である。 TiO_2 は、中性色に近いいずれも青緑色系ないし深緑色系の中間色調を損なわない範囲で、紫外線吸収能を高めるために、或いは黄色味を付加して目的とする色調を得るために添加できる。なお、高価な CeO_2 、 TiO_2 を2%より多く 40使用するとコストを押し上げることになり好ましくない。

【0035】本発明の組成範囲のガラスに、着色剤として、MnO、 V_2 O_5 、 MoO_3 、CuO、 Cr_2 O_3 等の1種または2種以上、あるいは還元剤として SnO_2 を合計量で $0\sim1\%$ の範囲で、本発明が目的とする中程度の透過率及び中性色に近い背色系ないし緑色系の色調を損なわない範囲で添加しても良い。また硫化ニッケル石の発生をさらに確実に防ぐために、 $ZnOを0\sim1$ %の範囲で添加しても良い。

【0036】本発明では、CIEのA光源を用いて測定した可視光透過率(YA)よりも全太陽光エネルギー透過率(TG)の方が小さく、4mm厚みに換算したガラスのYAが $23\sim50\%$ 、TGが $7\sim35\%$ であることが好ましい。このYAは $25\sim40\%$ であることが好ましい。この場合、ガラス色調の、 L^* a* b* 表色系を用いてa*, b* で表される色度がそれぞれ、-9<a* <-6, -3<b* <3の範囲内であることが好まし

【0037】本発明では、3. $1\sim5$ mmのいずれかの厚みにおけるガラスのYAが $10\sim25$ %であり、かつ TGが $10\sim35$ %であることが好ましい。この場合、ガラス色調の、L* a* b* 表色系を用いてa*, b*で表される色度がそれぞれ-7<a* <-2, -3<b* <7の範囲内であることが好ましい。

【0038】また、本発明のガラスは、4mm厚みに換算したガラスのCIEのC光源を用いて380~770 nmの波長域で測定した主波長が480~580nm、20 刺激純度が11%未満の光学特性を有することが好ましい。

【0039】本発明のガラスは、ISO 9050に規定される紫外線透過率が6%以下であることが好ましい

[0040]

【実施例】以下、本発明の実施形態を具体的な実施例を 挙げて説明する。

【0041】(実施例1~35)典型的なソーダ石灰シ リカガラスバッチ成分に、酸化第二鉄、酸化チタン、酸 化セリウム、酸化コバルト、金属セレン及び酸化ニッケ ルのうちの一部又はすべてを添加すると共に、さらに炭 素系還元剤(具体的にはコークス粉末等)をガラス原料 100重量部に対し約0.01重量部の割合で加えて混 合し、この原料を電気炉中で1500℃に加熱、溶融し た。4時間溶融した後、ステンレス板上にガラス素地を 流し出し、16日rかけて室温まで徐冷して厚さ約6m mのガラス板を得た。次いで、このガラス板を厚さが4 mmになるように研磨して、本実施例のサンプルとし た。得られたサンプルの光学特性として、A光源を用い て測定した可視光透過率(YA)、全太陽光エネルギー 透過率 (TG)、ISO 9050に規定した紫外線透 過率(TUV)、C光源を用いて測定した主波長(DW)、刺激純度(Pe)を測定した。一部のサンプルに ついては、再加熱した後空気を吹き付けて冷却すること で強化処理を施し、光学特性を測定した。

【0042】表1~4に、得られたサンプルの基礎ガラス組成と、T-Fe2 O3 濃度、FeO(Fe2 O3 換算)/T-Fe2 O3 比、CoO濃度、Se濃度、NiO濃度、CeO2 濃度、TiO2 濃度を示した。表中の50 数字は重量%表示であるが、CoO濃度、Se濃度、N

WEST

9

i O濃度はppm単位で表示した。また、表中のSiO *た。

2 の重量%には小数点以下の数値が表示されていない

[0043]

が、これはSiO2の小数点以下を四捨五入したためで

【表1】

ある。表1にはあわせて各サンプルの光学特性値を示し*

| 実 施 例 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 11 | 12 |
|--|---|--|--|--|--|---|---|--|--|---|--|
| Si0 ₂ Al ₂ 0 ₃ Mg0 Ca0 Na ₄ 0 K ₂ 0 B ₂ 0 ₃ T-Fe ₂ 0 ₃ Fe0/T-Fe ₂ 0 ₃ | 71 1.6 3.6 7.7 13.7 0.9 1.9 0.24 | 71 1.5 3.6 7.7 13.7 0.9 0.2 1.3 0.28 | 71 1.6 3.6 7.7 13.7 0.9 | 71 1.6 3.6 8.4 13.1 0.9 | 71 1.6 3.6 7.7 13.7 0.9 | 71 1.6 3.5 7.7 13.7 0.9 1.4 0.27 | 71 1.6 3.6 7.7 13.7 0.9 1.7 0.26 | 71 1.6 3.6 7.7 13.7 0.9 | 71 1.6 3.6 7.7 13.7 0.9 | 71 1.6 3.6 7.7 13.7 0.9 1.9 0.20 | 71 1.6 3.6 7.7 13.7 0.9 |
| CeO ₂ TiO ₂ | 0.03 | 0. 03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | D. 03 |
| Se(ppm) | 3 | 5 | 2 | 3 | 4 | 3 | - | - | • | 3 | 1 |
| CoO (ppm) | 100 | 95 | 113 | 107 | 101 | 92 | 94 | 96 | 98 | 125 | 119 |
| NiO(ppm) | 30 | - | - | - | - | - | 150 | 200 | 250 | - | - |
| YA TG Tuv(ISO) 主波長 Dw 刺激純度 Pe | 30.8 18.7 1.9 519 4.5 | 38. 2 23. 5 5. 7 492 7. 4 | 34.1 20.5 2.8 494 7.7 | 35.1 21.7 3.4 496 5.9 | 37.0 23.3 4.4 495 6.0 | 35. 2 20. 0 5. 1 498 7. 1 | 35. 4 19. 7 3. 0 499 6. 8 | 38. 2 23. 4 4. 6 498 6. 7 | 37.5 23.3 5.5 497 6.8 | 33.1 20.6 1.7 499 6.2 | 32.9 19.5 2.1 495 8.2 |

[0044]

※ ※【表2】

| | | | | ,,, | W 12 | ~~, | | | | |
|--------------------------------------|------|------|----------|------|------|------|------|------|------|------|
| 実施例 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 |
| SiO _a | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 71 | 71 | 69 | 70 | 71 |
| A1203 | 1.6 | 1.6 | 1.6 | 1.6 | 1.6 | 1.6 | 1.6 | 1.6 | 1.6 | 1.6 |
| Ng0 | 3.6 | 3.6 | 3.6 | 3.6 | 3.6 | 3.6 | 3.6 | 3.6 | 3.6 | 3.6 |
| Ca0 | 7.7 | 8.4 | 8.4 | 8.4 | 8.4 | 8.4 | 8.4 | 7.7 | 8.4 | 7.7 |
| Na _s 0 | 13.7 | 13.1 | 13.1 | 13.1 | 13.1 | 13.1 | 13.1 | 13.7 | 13.1 | 13.7 |
| K*O | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 |
| B _z O _z | - | - | – | _ | 0.5 | _ | | | | |
| T-Feg0s | 2.2 | 2.2 | 1.9 | 1.8 | 1.3 | 1.3 | 1.5 | 1.4 | 1.3 | 1.3 |
| Fe0/T-Fe ₂ 0 ₃ | 0.34 | 0.30 | 0.24 | 0.22 | 0.31 | 0.28 | 0.29 | 0.30 | 0.40 | 0.23 |
| CeU₂ | | _ | _ | _ | _ | | _ | _ | 1 | _ |
| TiO ₂ | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 1.6 | 0.03 | 0.03 |
| Se (ppm) | _ | _ | - | _ | J | 5 | _ | 2 | | _ |
| CaO (ppm) | 98 | 100 | 90 | 92 | 130 | 95 | 75 | 115 | 75 | 110 |
| NiO(ppm) | 300 | 300 | 50 | 100 | 300 | _ | 500 | _ | 500 | - |
| その他 | | - | | | | | | | | Cu0 |
| C 07 12 | | | | | | | | | | 0.22 |
| YA | 23.0 | 23.2 | 35.6 | 37.7 | 31.9 | 38.0 | 30.4 | 28.0 | 30.4 | 43.9 |
| TG | 10.2 | 11.1 | 19.3 | 21.8 | 20.5 | 23.2 | 15.4 | 16.1 | 15.4 | 28.1 |
| Tuv (ISO) | 0.9 | 1.0 | 1.9 | 2.6 | 4.0 | 3.7 | 3.9 | 1.6 | 3.9 | 3.8 |
| 主波長 Dw | 511 | 517 | 499 | 500 | 497 | 516 | 520 | 525 | 514 | 492 |
| 刺激純度 Pe | 7.3 | 6.6 | 7.4 | 6.6 | 7.5 | 4.1 | 8.3 | 9.8 | 8.3 | 9.6 |

[0045]

★50★【表3】

| - 1 |
|-----|
| |

| 実施例 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 |
|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| SiO ₂ Al ₂ O ₃ MgO CaO Na ₂ O K ₂ O B ₂ O ₃ T-Fe ₂ O ₃ FeO/T-Fe ₂ O ₂ | 71 1.6 3.6 7.7 13.7 0.9 — 1.2 0.24 | 71 1.6 3.6 7.7 13.7 0.9 - 1.4 0.21 | 71 1.6 3.6 7.7 13.7 0.9 | 70 1.6 3.6 7.7 13.7 0.9 | 71 1.6 3.6 7.7 13.7 0.9 — 1.3 0.16 | 71 1.6 3.6 7.7 13.7 0.9 - 1.4 0.17 | 71 1.6 3.6 7.7 13.7 0.9 — 1.3 0.17 | 71 1.6 3.6 7.7 13.7 0.9 — 1.3 0.17 |
| CeO ₂ TiO ₂ | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0. 4 0. 03 | <u> </u> | 0.03 | 0.03 | O. 03 |
| Se(ppm) | 3 | _ | _ | _ | - | _ | - | _ |
| CoO(ppm) | 110 | 130 | 100 | 120 | 300 | 80 | 180 | 200 |
| NiO(ppm) | 1 | 390 | 250 | 300 | 600 | 1900 | 1050 | 1000 |
| YA TG Tuv(ISO) 主波長 Dw 刺激純度 Pe | 37.9 21.2 5.6 496 5.9 | 35. 4 28. 4 8. 3 496 6 | 37.4 24.6 2.6 510 4.7 | 38.3 29.8 3.6 499 5.3 | 18.7 25.2 4.9 485 16.1 | 17.7 21.8 8.1 565 22.9 | 20. 2 21. 1 6. 4 555 9. 7 | 19.9 23.2 6.8 543 5.9 |

【0046】実施例1~21のサンプルはいずれも厚さ 4mmでA光源を用いて測定した可視光透過率(YA) が23~50%、全太陽光エネルギー透過率(TG)が 7~30%、ISO 9050に規定された紫外線透過 率 (TUV) が6%以下の光学特性を有するガラスであ る。また、C光源を用いて測定した主波長(DW)が4 80~525nm、刺激純度 (Pe)が11%未満であ る光学特性を有するガラスでもある。

【0047】実施例2~6、10、11から明らかな通 30 り、NiOを含有しないガラスであっても、実施例1の ガラスと同等あるいはそれ以上の特性を有する。

【0048】また実施例7~9、12~16から明らか な通り、Seを含有しないガラスであっても実施例1の ガラスと同等あるいはそれ以上の特性を有する。

【0049】実施例2~9のガラスは、T-Fe₂ O₃ が比較的少ないため熔解時の窯槽への負担を小さくする ことができる。

【0050】実施例10~16のガラスは、T-Fe2 O。が比較的多いため、紫外線吸収能及び赤外線吸収能 40 過率と低い赤外線紫外線透過率を有する。 が高い。

【0051】紫外線吸収能を高めるために実施例17~ 19はTiO2が比較的多量に添加され、実施例20は CeO2 が添加されている。これらのガラスはいずれも 可視光透過率、全太陽光エネルギー透過率を損なわず、*

* 紫外線吸収能が高い。

【0052】実施例21は全太陽光エネルギー透過率を 低減するためにCuOが添加された組成であり、可視光 透過率及び紫外線吸収能を損なわず、赤外線吸収能が高

【0053】実施例6,7及び14のガラスは、高い赤 外線吸収能を有しながら高い可視光透過率を有し、さら に高い紫外線吸収能を有しており、室内内装材の劣化防 止や冷房負荷低減効果に優れ、自動車後部窓ガラスや建 築物用窓ガラス等に用いられるプライバシー保護用低可 視光透過率ガラスとして好適である。

【0054】実施例22~29は、紫外線吸収性や赤外 線吸収性は若干劣るが、T-Fe2O3 は少な目でFe O比を低めにした生産性重視の組成である。

【0055】このうち実施例23~29は、Seを含有 していないにもかかわらず、その他の実施例と同等かあ るいはそれ以上の特性を有するガラスである。

【0056】実施例25のガラスは、中程度の可視光透

【0057】実施例26、28及び29のガラスは、低 可視光透過率と低い赤外線紫外線透過率を有する。

[0058]

【表4】

| | | 1) | | | | | | | - | | | |
|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------------|-------|-------|-----------|------------|-------|-------|-------------|
| 奥施 例 | 3 | 10 | 31 | | 3 | 2 | 33 | | 34 | | 35 | |
| SiO ₄ | 7 | 11 | 7 | 3 | 71 | | 71 | | 71 | | 71 | |
| AlaDa | | . 6 | 1 | . 6 | 1 | . 6 | 1 | . 6 | 1.6 | | 1.6 | |
| MgO | | 1.6 | | . 6 | | . 6 | 3 | . 6 | 3 | . 6 | 3.6 | |
| CaO | | 7.7 | | ์ กั | | .1 | 7 | . 7 | 7 | . 7 | 7.7 | |
| Na ₂ O | | 1.7 | | .7 | | . 7 | 13 | . 7 | 13 | . 7 | 13 | . 7 |
| K20 | |). 9 | | .g] | | . 9 | | .9 | | . 9 | 0 | . 9 |
| D2U; | ı | | | _" | | - | 0.7 | | | | | |
| | 33 | | 33 | | | | 1000 | | 1000 | | 900 | |
| NiO(ppm) |] 3.3 | 10 | 33 | ້ 1 | 330 . 1000 | | 1000 | | ' <u>-</u> | | | |
| Se (ppm) | آ. ا | | 12 | - | | | 180 | | 190 | | | |
| CoO (ppm) | 12 | | | | | | | 0.03 | | 0.03 | | |
| TiO. |) U. | 03 | 0. | ų3 | U. | US | 0.03 | | 0.00 | | | |
| t-Fe _x O _x | 1. | 3 | 1. | 3 | I. | 3 | 1.3 | | 1.3 | | 1.3 | |
| Fe0/T-Fe ₂ 0 | | 17 | | Ĭ7 | | 17 | | 0.16 0.18 | | . 18 | 0. | 19 |
| , | iti | 後 | Aij | 後 | | 後 | 前 | 後 | तेग | 後 | 前 | 後 |
| | 17'1 | | 47 | | | | | | | | | |
| YA | 38.8 | 37.4 | 37.2 | 35.9 | 37.8 | 36.3 | 20.2 | 17.8 | 20.2 | 17.7 | 20.4 | 18.1 |
| TG | 31.4 | 31.2 | 30.5 | 30.5 | 30.3 | 29.9 | 217 | 21.2 | 20.3 | 19.7 | 19.8 | 19.3 |
| r. | 69.50 | 58.38 | 68.37 | 67.25 | 58.79 | 67.59 | 52.54 | 49.63 | 52.63 | 49.54 | 53.01 | 50.27 |
| a* | -9.47 | -8.31 | -9.45 | -8.32 | -9.48 | -8.36 | -9.10 | -6.27 | -9.39 | -8.25 | -9.64 | -6.75 |
| b* | 0.78 | 0.59 | 0.14 | 0.01 | -0.31 | -0.34 | 6.72 | 3.77 | 6.19 | 2.96 | 3.39 | 0.69 |
| 主波長 Dur | 498.9 | 498.5 | 496.9 | 436.5 | 495.8 | 495.5 | 550.3 | 542.4 | 545.9 | 529.1 | 514.9 | 499.5 |
| 刺激純度Pe | 4:89 | 4.43 | 5.56 | 5.08 | 5.99 | 5.42 | 8.16 | 4.46 | 7.22 | 3.28 | 4.10 | 4.36 |
| Tuv (ISO) | 6. 73 | 5.06 | 6.35 | 4. 73 | 6.99 | 5.14 | 5.86 | 4.18 | 6.78 | 4.84 | 6.56 | 4.74 |

【0059】実施例30~35は風冷強化処理を施す前後のガラスの光学特性を測定した結果を示したものである。

【0060】このうち実施例30~32のガラスは、中程度の可視光透過率と低い赤外線紫外線透過率を有し、中性色調に近い青緑色系ないし深緑色系の色調を有する。強化処理により紫外線透過率が1.5%程度改善されている。

【0061】実施例33~35のガラスは、低可視光透 30 過率と低い赤外線紫外線透過率を有する。強化処理によ り紫外線透過率が2%程度改善される。

【0062】実施例30~35のガラスは何れも、強化処理により灰色味を帯びた好ましい中性色に近い色調になっている。図1にはこれらの実施例のLabによって表した色座標上の点が強化処理によってどのように動いたかを示した。

【0063】強化処理により何れの点も原点に向かって 移動しており、より中性色に近い刺激純度の低減された 好ましい色調に変化したことが分かる。

【0064】従って、これら実施例のガラスを自動車用等の車両用窓ガラスや建築物用窓ガラス等として用いた場合には、室内内装材に対する優れた劣化防止効果及びプライバシー保護効果が期待される。

【0065】(比較例1~4)ガラス組成を異ならせた他は実施例1~35と同様にして製造した比較例にかかるガラスの組成及び光学特性を表5に示す。

【0066】比較例1~4は、いずれも本発明の範囲外の組成であり、このうち比較例1は着色剤であるNiO 量が請求範囲外の組成であり、比較例2はT-Fe2 O*50

*3 が請求範囲外の組成である。比較例3のガラスは、本文中に引用した特開平8-157232号公報中に実施例として挙げられている組成を有し、比較例4のガラスは本文中に引用した米国特許第5,393,593号中に実施例として挙げられている組成を有する。但し、比較例3の光学特性は、5mm厚みに換算したガラスにおける数値、比較例4の光学特性は、3.9mm厚みに換算したガラスにおける数値である。

【0067】 【表5】

| | | 10 | | |
|--|--|---|---|---|
| 比較例 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| SiO ₂ AI ₂ O ₃ MgO CaO Na ₂ O K ₂ O B ₂ O ₃ T-Fe ₂ O ₂ FeO/T-Fe ₂ O ₂ | 71 1.6 3.6 8.4 13.1 0.9 — 1.4 0.61 | 71 1.6 3.6 8.4 13.1 0.9 1.0 | 72 1.7 4.1 7.8 13.5 0.5 1.4 0.17 | 56 3.1 3.1 7.9 17.8 — 1.5 0.18 |
| CeO ₂ TiO ₂ | 0.03 | 0.03 | — 0. 1 | _ |
| Se(ppm) | _ | _ | 43 | 40 |
| CoO (ppm) | 135 | 150 | 235 | 213 |
| NiO | 2200 | 300 | _ | _ |
| 厚み (mm) YA TG Tuv(ISO) 主波長 Dw 刺激純度 Pe | 4 12.6 7.2 8.8 587 18.0 | 4 40.0 33.1 21.7 483 20.5 | 5 17.1 16.6 2.5 530 3.9 | 3.9 15.6 16.7 4.7 576 8.9 |

16 【0068】表5から明らかなように、比較例1~2のガラスは本実施例に比べて中性色に近い青緑色系ないし深緑色系の色調が得られておらず、低~中程度の可視光透過率と、低い赤外線透過率かつ低い紫外線透過率を兼

活線とぶの色調が得られてわらり、低~中程度の可能工 透過率と、低い赤外線透過率かつ低い紫外線透過率を兼 ね備えていない。また比較例3~4のガラスは高価で有 毒なSeを多量に使用しており、生産面、環境面何れに おいても好ましくないガラスであることが分かる。

[0069]

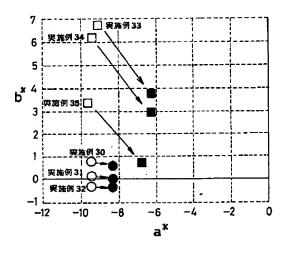
【発明の効果】以上詳述した通り、本発明によれば、低 10 ~中程度の可視光透過率と低い全太陽光エネルギー透過 率及び低い紫外線透過率を持ち、中性色に近い青緑色系 ないし深緑色系の色調を有する紫外線赤外線吸収低透過 ガラスが提供される。

【0070】本発明の中性色に近い青緑色系ないし深緑 色系の色調を有する紫外線赤外線吸収低透過ガラスは、 自動車用等の後方窓ガラスや、建築用窓ガラス等に適用 された場合には、優れた室内内装材の劣化防止効果や褪 色防止効果を示すとともにプライバシー保護効果を示す ものである。

20 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例において強化処理したときの色調の変化を示す色座標図である。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

FΙ

CO3C 4/02

(72)発明者 吉井 成和

CO3C 4/02

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝子株式会社内